Ueber

die quantitative Trennung

des

Zinn's und Titan's.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

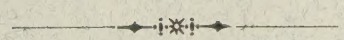
hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

Heinrich Haas
aus Solenhofen.



1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0114

Ueber

die quantitative Trennung

des

Zinn's und Titan's.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

Heinrich Haas
aus Solenhofen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung von Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Die Verbreitung der Zinn- und Titansäure in den krystallinischen und Eruptivgesteinen ist in letzterer Zeit, besonders auch durch die von Sandberger aufgestellte Erzgangbildungstheorie veranlasst, durch zahlreiche Analysen von Gesteinen zur Thatsache geworden. Die Schwierigkeit der Trennung dieser beiden Verbindungen, besonders, wenn dieselben in geringer Menge vorhanden sind, ist dem Analytiker zur Genüge bekannt. Bei Untersuchung zahlreicher Granite und deren Gemengtheile aus dem Fichtelgebirge, welche von Dr. A. Böttiger im Laboratorium für angewandte Chemie in letzterer Zeit zur Ausführung gelangten, traten diese Schwierigkeiten in vermehrtem Maasse hervor, wesshalb ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. Hilger beschloss, mich mit der Frage der Trennung der Zinn- und Titan-Säure mit spezieller Berücksichtigung deren Bestimmung in Silicaten zu beschäftigen. Zur allgemeinen Orientirung sei zunächst eine kurze Uebersicht über das bisher bekannte gegeben.

Von den Methoden der directen Zinnbestimmung wird hauptsächlich die Bestimmung des Zinns als Zinnsäure angewendet, welche auf zweierlei Art ausgeführt werden kann:

Bei Zinnlegirungen oder Zinnverbindungen, welche keine nichtflüchtigen Säuren enthalten, wird das Zinn durch Behandeln mit Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt und als Zinnoxyd nach dem Glühen gewogen.

Die Ausführung der anderen Methode geschieht in der Weise, dass das gelöste Zinn, resp. Zinnverbindung, welche beide, wenn sie nicht schon als Oxydverbindungen zugegen sind, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt werden müssen, aus neutraler oder schwach saurer Lösung mit neutralen Salzen als Zinnsäurehydrat gefällt

werden. Die Fällung geschieht meistens mit einer conc. Lösung von salpetersaurem Ammon bei gelinder Erwärmung. Die ausgewaschene Zinnsäure wird nach dem Glühen als Oxyd gewogen.

Handelt es sich um Trennungen, so fällt man am besten das Zinn aus schwachsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzinn, und wandelt hernach das Schwefelzinn durch Glühen bei Luftzutritt oder durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure in Zinnsäure resp. Oxyd um, welches man zur Wägung bringt. Ausserdem sind noch Methoden zur Trennung der Zinnsäure in speciellen Fällen angegeben, so lässt H. Rose Lösungen von Zinnsäure und Titansäure durch Schwefelammonium trennen. Durch Behandlung mit Schwefelammonium bleibt nämlich die Zinnsäure in Lösung, wogegen Titansäure als Hydrat gefällt wird.

J. H. Talbutt[1]) trennt Zinnsäure von der Wolframsäure durch Schmelzen mit Cyankalium, wobei Zinnsäure zu metallischem Zinn reducirt wird, während Wolframsäure wolframsaures Kali gibt, welches durch Behandeln mit Wasser ausgezogen und nach der Zerstörung des Cyankaliums als Wolframsäure gewogen wird. Das Zinn wird durch Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt und als Zinnoxyd gewogen.

Eine Bestimmungsmethode des Zinns in Zinnhärtlingen geben Fresenius und Hintz[2]) an, nach welcher sie die feingepulverte Substanz mit Königswasser in der Wärme extrahirten, die Königswasserlösung mit Natronlauge alkalisch machten und längere Zeit mit überschüssigem Schwefelnatrium in der Wärme digerirten. Der aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure gefällte Niederschlag, welcher neben Schwefel, Zinn, Arsen, Antimon, Wolfram und Molybdän enthielt, wurde mit Bromsalzsäure behandelt, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt, das Filtrat mit salpetersaurem Ammon gefällt. Dieser Niederschlag wurde mit Cyankalium geschmolzen und das nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende unreine Zinn durch nochmaliges Schmelzen mit Cyankalium und schliessliche Lösung in Salzsäure weiter gereinigt. A. Classen und M. A. von Reis[3]) bringen eine Bestimmung des Zinns auf electrolytischem Wege.

---

[1]) B. B. IV. 279.
[2]) Fresenius, analyt. Chemie 1883, 433.
[3]) B. B. VIV. 1628.

Sie benützen hierzu das oxalsaure Ammoniumdoppelsalz oder die salzsaure Lösung.

T. Austen[1]) bestimmt Zinn in zinnsaurem Natrium durch Ansäuern des Natriumstanats mit starker Salpetersäure, wodurch eine klare Lösung entsteht, aus der durch Kochen alles Zinn als flockiger Niederschlag von Metazinnsäure gefällt wird.

Ueber die Annalyse von Zinnerzen berichtet A. E. Arnold,[2]) wonach das Zinnoxyd durch Wasserstoff bei mässiger Rothgluth reducirt und der Gewichtsverlust ermittelt wird. Das met. Zinn wird in Eisenchlorid aufgelöst und das erzeugte Eisenoxydul bestimmt.

Von den Methoden der Titansäurebestimmung ist eine der bekanntesten die des Schmelzens mit saurem schwefelsaurem Kali, über welche auch E. Riley[3]) näher Versuche anstellte. Das Mineral wird mit saurem schwefelsaurem Kali zum Schmelzen anfangs gelinde erwärmt, hernach heftig erhitzt, bis das Schäumen nachgelassen hat und die Schmelze ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird nun in kaltem Wasser gelöst und die Titansäure aus der durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron etc. reducirten Lösung durch Kochen gefällt. Die Reduction geschieht zur Trennung des Eisens, da die Versuche ergaben, dass nur aus einer reducirten Lösung die Titansäure durch Kochen eisenfrei gefällt wird.

Forbe[4]) gibt eine andere Methode an, nach welcher sich die Titansäure auf einmal vollständig abscheiden lässt, wenn man das fein gepulverte Mineral mit conc. Schwefelsäure in einem Platintiegel zu einem dünnen Brei anrührt und mehrere Stunden bei einer Temperatur hält, bei welcher schon Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen, aber noch kein Sieden stattfindet. Die erkaltete Masse wird mit Wasser verdünnt und nach dem Filtriren und Neutralisiren mittelst Natronlauge mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und gekocht, wodurch die Titansäure abgeschieden wird.

Eine Titansäure-Bestimmungs-Methode für Rutil[5]) bringen Streit und Franz, welche das Mineral mit der sechsfachen Menge

---

[1]) B. B. XVI. 2533. (Amer. Chem. Journ. 210).
[2]) Journ. f. Chem. Phys. 1877, 1070 (Chem. News 36. 238).
[3]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. 1863, 70.
[4]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. 1870, 387.
[5]) Fresenius, Z. f. anal. Chem. 1870, 388.

kohlensauren Kalis schmelzen, die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser behandeln, wobei saures titansaures Kali zurückbleibt. Das saure titansaure Kali wird in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff reducirt und auf ca. 45° C. erwärmt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrite Flüssigkeit wird mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ Volumen (1,038 sp.G.) Essigsäure und $^1/_3$ Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) versetzt und gekocht, wobei nach 8-stündigem Kochen vollständig eisenfreie Titansäure fällt.

Eine Titansäurebestimmung im Roheisen von Drown und Shimer[1]) gründet sich auf die Flüchtigkeit von Titanchlorid. Das Roheisen wird in einem Porzellanschiffchen in einem Strome trockenen Chlorgases erhitzt. Das flüchtige Eisenchlorid, sowie Manganchlorid kondensirt sich im Verbrennungsrohr, welches lang genug sein muss, während Silicium- und Titan-Chlorid durch eine Vorlage von 3—4 mit Wasser beschickten Röhren oder Flaschen absorbirt werden. Beim Kochen der in den Vorlagen erhaltenen Lösung fällt mit Kieselsäure verunreinigte Titansäure aus. Zur Bestimmung säuert man die Lösung stark mit Salzsäure an, fügt 15 cc. (1,23 sp. G.) zu und verdampft, bis alle Salzsäure verjagt ist. Die Kieselsäure ist unlöslich geworden, während Titansäure sich in Lösung befindet, aus welcher sie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochen gefällt werden kann.

Das Verfahren von Streit und Franz haben Austen und Wilber[2]) auf's Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass die Schwefelsäure die vollständige Fällung der Titansäure verhindert. Sie empfehlen daher, den Zusatz der Schwefelsäure zu unterlassen und die Titansäure aus der reducirten salzsauren Lösung nach alleinigem Zusatz von Essigsäure zu fällen. Der sich so ergebende Niederschlag soll gleichfalls frei von Eisen sein und in Folge seiner flockigen Beschaffenheit gut zu filtriren und sich leicht mit heissem Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, auswaschen lassen. Weller[3]) gibt, gestützt auf die Thatsache, dass saure Titanlösungen mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt eine gelbe bis tiefrothgelbe Farbe annehmen, eine colorimetrische Bestimmungs-

---

[1]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. 1882, 143 (Chem. News 42. 299).

[2]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. 1883, 560 (Americ. chemical. Journ. 4. 211.)

[3]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. 1884, 410 (B. B. 15. 2592).

methode der Titansäure an, bei welcher er mit Vergleichslösungen operirt.

Ueber die Trennung der Titansäure und Niobsäure spricht Rammelsberg[1]) von einer Methode, welche sich darauf gründet, dass die Lösung der Doppelfluorüre beider mit Kalium beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer sich so verhalte, dass nur das Titansalz reducirt würde.

Ch. Friedel[2]) beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Eisenoxyd und Titansäure. Das Gemenge wird in einem Porzellanschiffchen in einer Glasröhre erhitzt und eine Mischung von Chlorgas und Salzsäuregas darüber geleitet. Das Eisen verflüchtigt sich in der Form von Eisenchlorid und condensirt sich theilweise in einem vorgelegten Kugelapparat, theilweise schon in den kälteren Theilen des Rohrs und die letzten Spuren in einer langen angefügten Glasröhre. Nach 2—3 Stunden ist alles Eisen verflüchtigt und in dem Schiffchen findet man weisse Titansäure. Bei genauen Versuchen muss das verflüchtigte Eisenchlorid mit Ammoniak ausgefällt und von Neuem mit Chlor und Salzsäure behandelt werden, da es gewöhnlich etwas Titansäure mit fortführt. Man kann auch das Gemenge von Eisenoxyd und Titansäure zuerst durch feuchtes Wasserstoffgas reduciren und es sodann im Chlorstrom erhitzen. Titansäure verflüchtigt sich vollständig, wenn man sie bei Weissgluth im Chlorstrom erhitzt, wobei freier Sauerstoff und Titanchlorid gebildet wird.

Statt des lästigen Aufschliessens mit Kaliumbisulfat empfiehlt A. Lederbur bei Titanbestimmungen im Eisen und Eisenerzen das Erz mit conc. Salzsäure zu behandeln und den nach dem Verdünnen mit Wasser bleibenden gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat aufzuschliessen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt; nach der Entfernung der Kieselsäure werden die in Lösung befindlichen Chloride in die Sulfate übergeführt, das Eisenoxyd durch schweflige Säure reducirt und alsdann durch Kochen die Titansäure gefällt. Um gleichzeitig sich abscheidende Phosphorsäure und Eisen zu entfernen, wird das erhaltene Product wieder mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze mit

---

[1]) B. B. IV. 874.
[2]) B. B. VIII. 344.

Wasser behandelt; in Lösung geht Phosphorsäure, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleiben, welch letzteres durch nochmalige Einwirkung von schwefliger Säure auf die schwefelsaure Lösung in Oxydul übergeführt wird und durch Kochen die Titansäure gefällt wird. In gleicher Weise verfährt man zur Bestimmung des Titans im Roheisen mit dem nach dem Auflösen desselben in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen erhaltenen Rückstande.

Für die Trennung des Titans von Niob und Zirkon schlägt E. Damarçay[1]) eine Methode vor, welche sich darauf gründet, dass aus verdünnter, siedender flusssaurer Lösung von Titansäure letztere durch Ammoniak erst ausfällt, wenn Lacmus alcalische Reaction anzeigt. Dagegen bleibt eine Lösung von Niobsäure unter den nämlichen Bedingungen so lange sauer, als noch etwas von letzterer gelöst ist.

A. Gooch[2]) gibt zwei Methoden für die Trennung von Titan und Aluminium an. Die erste beruht auf der Beobachtung, dass ausschliesslich Titan gefällt wird, während Aluminium zurückgehalten wird, wenn man zu der Salzlösung der Elemente eine stark mit Ameisensäure angesäuerte Lösung von Alkaliphosphat fügt. Als Fällungsmittel kommt eine Lösung von 5 Theilen Natriumammoniumphosphat und 8 Theilen (27%) Ameisensäure zur Verwendung. Der entstehende Niederschlag von Titanphosphat entbehrt der constanten Zusammensetzung. Um darin das Titan zu bestimmen, wird er mit Soda geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, das unlösliche Titanat von der Phosphatlösung durch Filtration getrennt, wieder mit etwas Soda geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst; aus der erhaltenen mit Wasser verdünnten Lösung wird das Titan mit Ammoniak und nachträglichem Uebersättigen mit Essigsäure in der Siedehitze gefällt. Das Titan wird als Titanoxyd gewogen. Die andere Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Titanhydrats und die Löslichkeit der Thonerde in Essigsäure. Die etwas freie Schwefelsäure enthaltende Lösung der Metalle wird mit soviel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 7—11% davon enthält, und die Mischung nach Hinzufügen der

---

[1]) B. B. 1885. Ref. 345 (Compt. rend. 100, 740—742).

[2]) B. B. 1885 Ref. 581 (Chem. News 52, 55—57 u. 68—70) ebenso (Americ. Chem. Journ. 7. 283—295).

nöthigen Menge Natriumacetats einige Minuten lang gekocht. Der Niederschlag wird zunächst mit 7% Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und geglüht. Er enthält stets etwas Thonerde, man muss daher nach dem Aufschliessen mit Natriumcarbonat und dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure die ganze Operation noch ein- bis zweimal wiederholen.

Zur Trennung des Titan und Aluminium von Eisen wird vorgeschlagen, das Eisen bei Gegenwart von Ammoniumtartrat mit Schwefelammonium zu fällen, in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat die Weinsäure durch Permanganat zu oxydiren, das gelöste Mangan mit Hülfe von Ammoniumbisulfit herauszuschaffen und Titan von Aluminium bis durch die Acetatmethode zu trennen.

Nach Levy[1]) wird die Bestimmung der Titansäure in sehr bequemer und sicherer Weise erreicht, indem man die betreffende Substanz, welche ein Alkali oder die Oxyde des Magnesium, Zink, Aluminium oder Kupfer enthalten kann, mit Kaliumbisulfat schmilzt, die Schmelze, nöthigenfalls unter Ansäuern der Flüssigkeit in Wasser aufnimmt, die Lösung mit Kali oder Ammoniak neutralisirt, 0,5% des Volumens conc. Schwefelsäure zusetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers sechs Stunden lang kocht. Bei Gegenwart von Ferrisalzen ist übrigens diese Methode nicht anwendbar.

Reactionen und characteristische analytische Nachweise der Zinnsäure und Titansäure.

Dem wasserfreien Zinnoxyde entsprechen bekanntlich zwei Hydrate, die Zinnsäure und die Metazinnsäure, welche beide beim Glühen Zinnoxyd geben.

Wird nämlich eine Auflösung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Calcium oder Baryum behandelt unter Vermeidung eines Ueberschusses, so scheidet sich Zinnsäure als voluminöser gallertartiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen auf dem Filter einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit besitzt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet harte durchscheinende, glasige,

1) Archiv d. Pharmac. 1887, 836. (Journ. de Pharm. et de Chim. 1887 T. XVI. pag. 56.).

dem arabischen Gummi ähnliche Stücke darstellt, welche Lacmuspapier röthen.

Wird dagegen met. Zinn mit verdünnter conc. Salpetersäure behandelt, so verwandelt sich das Zinn in weisse Zinnsäure oder Metazinnsäure, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses, Lacmuspapier röthendes Pulver darstellt.

Beide Modificationen zeigen ein verschiedenes chemisches Verhalten. —

Wie die Zinnsäure in zwei Modificationen bekannt ist, so existiren auch mehrere Modificationen des Titansäurehydrats.

Die erste Modification, welche auch α-Titansäure genannt wird, entsteht durch Fällen einer kalt bereiteten Lösung von Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien als voluminöser Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und ohne Anwendung von Temperaturerhöhung getrocknet werden muss. Bei Anwendung von Ammoniak wird etwas des letzteren zurückgehalten, was durch Auswaschen nicht zu entfernen ist. Das feuchte oder trockene Hydrat ist unlöslich in Wasser und Alcohol, löslich in Säuren, besonders in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Beim Glühen geht es unter Feuererscheinung in Anhydrid über.

Das zweite Hydrat, Metatitansäure genannt, entsteht, wenn man irgend eine Auflösung der Titansäure in Salzsäure oder in Schwefelsäure in sehr verdünntem Zustand zum Sieden erhitzt. Aus salzsaurer Lösung erfolgt die Abscheidung der Metatitansäure nicht vollständig und beim Auswaschen mit Wasser geht sie, wenn der grösste Theil der Salzsäure und Salze entfernt ist, als milchigte Flüssigkeit durch das Filter, weshalb man genöthigt ist, sie mit chlorammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. Aus der schwefelsauren Lösung hingegen lässt sie sich mit heissem Wasser vollständig auswaschen, ohne durch das Filter zu gehen. Beim Erhitzen dieser Modification zeigt sich keine Feuererscheinung und das Oxyd bleibt weiss. Characteristisch ist, dass sie in der Hitze gelb wird, beim Erkalten jedoch die weisse Farbe wiederkehrt.

Ausserdem ist noch eine dritte gallertige Modification erhalten worden, von welcher schon H. Rose spricht, und welche von der Pforten[1]) erhielt, als er Titansäure mit Kaliumcarbonat schmolz,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Nr. 237.

die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser wusch und alsdann die Masse mit wenig conc. Salzsäure (ca. 36 Proc.) ohne zu erwärmen versetzte. Diese Modifikation scheidet beim Kochen ebenfalls Metatitansäure ab.

Die Titansäure ist sowohl eine schwache Säure als eine schwache Base, vermag sich sowohl mit Basen als mit Säuren zu Salzen umzusetzen. Die Auflösung der Titansäure in Schwefelsäure kann als eine Lösung von schwefelsaurem Titan betrachtet werden, eine Auflösung des Hydrats in Salpetersäure als salpetersaures Titan.

Es würde zu weit führen, hier ausführlich auf das Verhalten dieser Körper gegen allgemeine chemische Reagentien einzugehen und finden sich desshalb auf folgenden Tabellen die verschiedenen Reactionen übersichtlich zusammengestellt.

Reagentien:	gewöhnl. Zinnsäure	Metazinsäure	gewöhnl. Titansäure	Metatitansäure
Schmelzende Alkalien	lösen	lösen	lösen theilweise	lösen theilweise
Schmelzendes saures schwefels. Kalium	löst nicht	löst nicht	löst	löst
Schmelzendes kohlensaures Kali	löst, bleibt in Wasser theilweise gelöst.	löst, scheidet sich im Wasser wieder aus.	löst	löst
			In Waser scheidet sich saures Kaliumtitanat aus	
Kalilauge	löst	löst schwer	löst spurenweise	löst spurenweise
conc. Salzsäure	löst leicht	quillt auf, nach Entfernung des Salzsäureüberschusses und Verdünnen mit Wasser löslich.	ungeglüht löslich,	geglüht unlöslich
conc. Salpetersäure	löst	löst nicht	löst	löst nicht
conc. Schwefelsäure	löst	löst	löst	löst nicht
Flusssäure	löst	löst	löst	löst

Reagens.	Gewöhnliche Zinnsäure in salzsaurer Lösung	Metazinnsäure in salzsaurer Lösung	Titansäure in salzsaurer Lösung
Wasser	bei langem anhaltenden Kochen wird Metazinnsäure gefällt	wird durch Kochen gefällt	wird bei 6—8 stündigem Kochen als Metatitansäure gefällt
Schwefelwasserstoff	Niederschlag von gelbem Schwefelzinn	Niederschlag von gelbem Schwefelzinn	kein Niederschlag
Schwefelammonium	Kein Niederschlag (in der neutralisirten Lösung.)	kein Niederschlag (in der neutralisirten Lösung)	weisser Niederschlag (in der neutralisirten Lösung)
Ammoniak	weisser voluminöser Niederschlag	weisser voluminöser Niederschlag	weisser voluminöser Niederschlag
Kalilauge	Niederschlag im Überschuss von KOH löslich	Niederschlag im Überschuss von KOH löslich, im starken Überschuss unlöslich	fast vollständige Fällung als Hydrat
verd. Schwefelsäure	Nur in starker Verdünnung weisser Niederschlag	vollständige Fällung	in der Kälte kein Niederschlag, beim langen Kochen Metatitansäure gefällt
conc. Salzsäure	kein Niederschlag	weisser Niederschlag	kein Niederschlag, bei langem Kochen wird Metatitansäure gefällt
Salpetersäure	bei lange anhaltendem Kochen wird Metazinnsäure gefällt	weisser Niederschlag	kein Niederschlag, bei langem Kochen Metatitansäure gefällt
Schwefels. Natron	vollständige Fällung	vollständige Fällung	
Salps. Ammonium.	vollständige Fällung	vollständige Fällung	weisser Niederschlag
Kohlsaures Kalium	voluminöser Niederschlag, im Überschuss löslich	voluminöser Niederschlag, im Überschuss nicht löslich	fast vollständige Fällung als Hydrat
Phosphorsaures Natrium	weisser, gallertartiger Niederschlag	weisser, gallertartiger Niederschlag	gallertartiger Niederschlag (Phosphorsaure Titansäure)
Gelbes Blutlaugensalz	weisser, gallertartiger Niederschlag	weisser, gallertartiger Niederschlag	hellrothgelber Niederschlag
Galläpfelaufguss	weisser Niederschlag	weisser Niederschlag	orangefarbiger Niederschlag
Oxalsäure	weisser Niederschlag	weisser Niederschlag	weisser Niederschlag (oxalsaure Titansäure)
metallisches Zink	graue Blättchen oder schwammige Masse	graue Blättchen oder schwammige Masse, in manchen Fällen auch weisser Niederschlag	violette Färbung, nach längerer Zeit blauer Niederschlag

Jedoch dürfte vielleicht an dieser Stelle dem characteristischen analytischen Nachweise der Zinnsäure und Titansäure einige Beachtung geschenkt werden.

Was zunächst den Nachweis von Metazinnsäure betrifft, so ist für dieselbe characteristisch, dass eine salzsaure Lösung derselben durch eine Zinnchlorürlösung gelb gefärbt wird.

Für Zinnsäure und Metazinnsäurelösungen wird am häufigsten die Reduction derselben durch met. Zink und Salzsäure angewendet. Werden nämlich Lösungen von Metazinnsäure und Zinnsäure in Salzsäure mit met. Zink versetzt, so scheidet sich in der schwammigen Masse Zinn aus, welches durch Kochen mit conc. Salzsäure zu Zinnchlorür gelöst wird. Hier können nun, um die Anwesenheit des Zinnchlorürs zu constatiren, verschiedene Reagentien in Anwendung gebracht werden:

Quecksilberchlorid scheidet daraus einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, oder bei Ueberschuss von Zinnchlorür einen grauen Niederschlag von met. Quecksilber ab. Eine Mischung von Eisenchlorid mit rothem Blutlaugensalz gibt mit dieser Zinnchlorürlösung sofort einen Niederschlag von Berlinerblau. Goldchlorid gibt mit dieser Zinnchlorürlösung je nach der Concentration eine rothe Flüssigkeit oder einen purpurrothen Niederschlag (Cassiuspurpur), der in Salzsäure unlöslich ist. Fügt man zu der Zinnchlorürlösung Aetzkali bis zur Lösung des anfangs gebildeten Niederschlags und gibt hierauf salpetersaures Wismuth hinzu, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul.

Einen Nachweis des Zinns neben Antimon gibt Pattison Muir[1]) an, welcher für Lösungen von Zinnsäure ebenfalls brauchbar sein dürfte. Der Nachweis gründet sich auf die Thatsache, dass Zinnchlorid durch Kochen mit met. Kupfer zu Chlorür reducirt wird. Liegen die gefällten Schwefelmetalle der 6ten Gruppe vor, so erwärmt der Verfasser den Niederschlag mit conc. Salzsäure und trennt durch Filtration. Der Rückstand ist auf Arsen, die Lösung auf Zinn und Antimon zu prüfen. Man verdünnt die Lösung und theilt sie in 2 Theile. $^3/_4$ der Lösung kocht man mindestens 10 Minuten lang mit zinnfreien Kupferdrehspähnen, giesst die Flüssigkeit ab, und prüft sie mittelst Quecksilberchlorid auf Zinn. Im 2ten Theile weist

[1]) Fresenius, analyt. Chem. 1883, 433.

man im Platinschälchen Antimon mit met. Zink in gewohnter Weise nach.

Ch. R. Dryer[1]) bringt einen Nachweis des Zinns, gestützt auf die Thatsache, dass Brucin in salpetersaurer Lösung durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung eine rothviolette Färbung annimmt. Er reagirt mit einer Lösung von 0,1 Brucin in 1,0 Salpetersäure und 50,0 Wasser.

Einen Nachweis speziell für geglühte Zinnsäure gibt Levy[2]) an. Zinnsäure, welche wohl durch die Behandlung mit Salpetersäure erhalten wurde, wird zunächst von den etwa noch vorhandenen Spuren Salpetersäure durch Glühen mit Amoniumcarbonat befreit. Dann werden einige Milligramm α Naphtol mit mehreren Tropfen conc. Schwefelsäure angerührt und einige Körnchen der geglühten Substanz beigemischt. Auftretende Amethystfarbe zeigt Zinnsäure an.

Für den Nachweis der Titansäure seien folgende characteristischen Reactionen erwähnt:

Titansäure ertheilt der Phosphorsalzperle bei anhaltender Behandlung in der inneren Löthrohrflamme eine violette oder blaue Farbe, in der äusseren Flamme verschwindet die Färbung. Enthält die Titansäure Eisenoxyd, so wird die Phosphorsalzperle blutroth.

Legt man in die Auflösung der Titansäure in Salzsäure met. Zinn oder Zink, so färbt sich dieselbe unter Entwickelung von Wasserstoffgas, allmählig violettblau, und es scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein blauer oder dunkelvioletter Niederschlag ab, der allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff wieder weiss wird. Beim Verdünnen mit Wasser wird die violettblaue Lösung rosenroth und die Farbe hält sich mehrere Tage. Durch das Verhalten lassen sich selbst sehr geringe Mengen von Titansäure nachweisen. (v. Kobell.)

Digerirt man die salzsaure Lösung der Titansäure mit met. Kupfer, so entsteht allmählig eine violettrothe Flüssigkeit indem die Säure zu Sesquioxyd reducirt wird, oder, was dasselbe ist, indem das Chlorid in Sesquichlorid verwandelt wird.

Auch met. Silber in feiner Vertheilung reducirt bei Siedehitze die Titansäure zu Sesquioxyd und es entsteht eine blaue Lösung.

[1]) Jahresber. f. Chem. Phys. 1883 S. 1578.

[2]) Archiv d. Pharm. 1887, 362 (Journ. d. Pharm et d. Chim. 1887 T. XV. p. 70.).

Weller[1]) gibt einen Nachweis der Titansäure an, welcher darauf beruht, dass saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt eine gelbe bis tiefrothgelbe Färbung annehmen, ebenso feste gefällte Titansäure beim Behandeln mit Wasserstoffhyperoxyd citronengelb gefärbt wird. Vanadinsäure, Molybdänsäure und Chromsäure geben eine ähnliche Färbung und dürfen desshalb nicht zugegen sein. Handelt es sich um den Nachweis von Spuren, so dürfen gleichfalls Eisen oder ähnlich gefärbte Körper nicht anwesend sein. R. Fresenius[2]) stellt gleichfalls einen Nachweis der Titansäure auf, der darin gipfelt, dass hydroschwefelige Säure (dargestellt durch Einwirkung wässeriger Säure auf Zinkspähne oder Granulat) gemischt mit etwas concentrirten schwefel- oder salz-sauren Lösungen der Titansäure, sofort intensiv rothe Färbung mit Neigung in's Rothgelbe gibt, welche Farbe allmählich verblasst. Aether nimmt die Farbe nicht auf. Nicht brauchbar bei Gegenwart von Molybdän, Wolfrum, Chrom-, Niob- und Vanadinsäure.

Endlich ist noch ein Nachweis der geglühten Titansäure von Levy[3]) vorhanden, welcher ebenfalls auf einer Farbenerscheinung beruht. Wird geglühte Titansäure zu einer Mischung von einigen Milligrammen Morphin mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure gebracht, so tritt eine carminrothe Färbung auf.

Vergleicht man die characteristischen Reactionen der Zinn- und Titansäure, so wird man wohl, wenn es sich um den Nachweis, speciell der Zinnsäure handelt, am besten die vorliegende Zinnverbindung in Zinnchlorür umwandeln und die Reductionsfähigkeit dieses letzteren mit einem der angeführten Reagentien als Nachweis benützen. Für Titansäure dürfte der Nachweis mit Wasserstoffhyperoxyd der schärfste sein, und es wurde dieses Reagens auch bei vorliegenden Versuchen, so lange blos mit reiner Titansäure gearbeitet wurde, stets in Anwendung gebracht. Jedoch darf hierbei nicht vergessen werden, dass das Reagens bei Anwesenheit von Eisen unbrauchbar ist. Da aber gerade bei den Versuchen mit Mineralien häufig eine rasche und sichere Orientirung über die

---

[1]) Fresenius, analyt. Chem. 1884, 410.

[2]) Fresenius, analyt. Chem. 1885, 410.

[3]) Arch. d. Pharm. 1887 XIV. 362. (Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1887 T. XV. p. 70).

An- und Abwesenheit von Spuren der Titan- und Zinnsäure in Filtraten etc. etc. nöthig war, musste ein anderes Reagens in Anwendung gebracht werden. So wurde bei diesen Versuchen mit chemisch reinem met. Zink operirt. Dieses Reagens bietet den Vortheil, bequem in ein und derselben Lösung Zinn sowie Titan nachweisen zu können, wobei die Gegenwart von Eisen nicht störend einwirkt. Gibt man nämlich zu der zu prüfenden durch Eisen gefärbten salzsauren Flüssigkeit met. Zink, so wird zunächst die Flüssigkeit durch Reduction des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz farblos und der hervortretende violette Ton, der die Anwesenheit der Titansäure characterisirt, kann gut und deutlich erkannt werden. Bei schwefelsauren Flüssigkeiten muss die Schwefelsäure zuvor durch Chlorbarium ausgefällt werden, da die grünliche Färbung des Eisenoxydulsalzes die Reaction bei minimalen Mengen zweifelhaft macht. Den ausgeschiedenen Zinkschwamm kann man dann durch Filtration trennen und nach dem Lösen in Salzsäure durch Quecksilberchlorid etc. auf Zinn prüfen.

Bei den Versuchen und Arbeiten, deren Wesen und Resultate ich im Nachstehenden mittheile, wurden reines Zinnoxyd und Titanoxyd, frei von Eisen und jeder sonstigen Beimengung, in fein gebeuteltem Zustand benützt.

Zunächst wurde die Methode des Kaliumbisulfataufschlusses bei Gegenwart von Zinnsäure in Anwendung gebracht, welchen Versuchen folgendes Princip zu Grunde liegt:

Durch den Kaliumbisulfataufschluss werden Zinnsäure und Titansäure durch das auftretende freie Schwefeltrioxyd gelöst. Beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser wird die Zinnsäure durch das neutrale Kaliumsufat vollständig niedergeschlagen, während die Titansäure in Lösung bleibt.

Versuchsreihe I.

Zur Ausführung des Versuches wurden:

1) 0,4970 Titansäure mit der achtfachen Menge sauren schwefelsauren Kaliums erst gelinde, dann heftig geschmolzen und zwar so,

dass zuerst die Mischung in einem geräumigen Platintiegel durch eine kleine Flamme gut ausgetrocknet, dann allmählig bei kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und ungefähr 1 Stunde in ruhigem Schmelzen erhalten wurde. Dann wurde nach und nach die Hitze gesteigert und zuletzt eine Viertelstunde lang mittelst des Gebläses geglüht. Die völlig erkaltete Schmelze wurde in einem Becherglase mit ca. 250 gr kalten Wassers aufgenommen und blieb $1^1/_2$ Tage unter öfterem Umrühren stehen. Hierauf wurde filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf 500 gr gebracht und in einem Erlenmeier-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler (um das Verdampfen des Wassers zu vermeiden) 6 Stunden lang gekocht. Es fiel kaum eine Spur Titansäure nieder. Hierauf wurde etwas unterschwefligsaures Natron hinzugefügt, worauf zugleich mit Schwefel Titansäure fiel. Die ausgefällte Titansäure wurde abfiltrirt mit heissem Wasser nachgewaschen, getrocknet, geglüht und ergab beim Wiegen 0,0509 Titansäure. Das Filtrat wurde auf Titansäure geprüft, gab jedoch keine Reaction derselben.

2) 0,7592 Zinnsäure wurden mit der achtfachen Menge sauren schwefelsauren Kaliums wie oben geschmolzen und die Schmelze in gleicher Weise mit kaltem Wasser behandelt. In das schwach saure Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch jedoch kein Niederschlag von Schwefelzinn entstand auch nicht bei längerem Stehen an einem warmen Ort. Ebenso wurde beim Kochen keine Fällung erhalten.

Der Rückstand wog nach dem Trocknen und Glühen 0,7589, es war also demnach keine Zinnsäure in Lösung gegangen.

Ebenso wurde bei gleicher Behandlung von Mischungen von Zinnsäure und Titansäure in der Lösung niemals Zinn aufgefunden. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle kurz zusammen gestellt:

Angewendet:		Gefunden:		Bei dem Aufschliessen giengen nicht in Lösung
Titansäure	Zinnsäure	Titansäure	Zinnsäure	
0,4970	—	0,0509	—	0,4461
—	0,7592	—	—	0,7590
0,040	0,067	0,0024	—	0,1046
0,027	0,046	0,0014	—	0,0716
0,025	0,043	0,0016	—	0,0664

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, rechtfertigt sich insoferne das Princip, als Zinnsäure nicht in Lösung geht, jedoch gelingt es hierbei nicht, die Titansäure vollständig in Lösung zu bekommen, wenigstens dann nicht, wenn die Schmelze blos mit kaltem Wasser behandelt wurde. Es wurde somit diese Versuchsreihe verlassen und die Bestimmungsmethode von Streit und Franz bei Gegenwart von Zinnsäure einer näheren Prüfung unterzogen.

Nach dieser Methode wird das Mineral mit der sechsfachen Menge kohlensauren Kalis zwanzig Minuten lang geschmolzen, erst vorsichtig, dann heftiger, wobei die Titansäure Kohlensäure aus dem Kalciumcarbonat austreibt und an deren Stelle tritt. Die vollständig erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, wobei saures Kaliumtitanat zurückbleibt. Das saure Kaliumtitanat wird in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff reduzirt, auf 50° erwärmt, $^1/_5$—$^1/_6$ Volumen Essigsäure (1,038 sp. G.) und $^1/_3$ Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) zugesetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Nach 8—10stündigem Kochen soll die Titansäure vollständig eisenfrei fallen.

Dieses Verfahren haben P. T. Auesten und F. A. Wilber[1]) auf's Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass die Schwefelsäure die vollständige Fällung der Titansäure verhindert.

Sie empfehlen den Zusatz der Schwefelsäure zu unterlassen und die Titansäure aus der reducirten salzsauren Lösung nach alleinigem Zusatz von Essigsäure durch Kochen zu fällen, die Titansäure fällt flockig und lässt sich leicht mit heissem essigsäurehaltigem Wasser auswaschen.

v. d. Pfordten[2]) hat die Methode von Streit und Franz benützt, um sich aus Rutil reine Titansäure herzustellen und spricht sich darüber folgendermassen aus:

„Die Schwierigkeit der Arbeit lag nach den bisherigen Ansichten einzig und allein in der Trennung des Eisens von der Titansäure, die anderen Beimengungen glaubte man sicher und leicht entfernt zu haben. Aber auch bezüglich auf die Trennung von Eisen, wenn man mit etwas grösseren Quantitäten operirt, ist die Ausführung nicht ganz so einfach und glatt, als sie nach den Angaben der Verfasser zu sein scheint und ich möchte auf eine Reihe

---

[1]) Fresen. anal. Chem. 1883. S. 560.

[2]) Annalen der Chemie 237.

von Punkten aufmerksam machen. Zunächst wird Rutil mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, wobei saures Kaliumtitanat zurückbleibt. Es findet dabei eine solche bedeutende Erwärmung statt, dass man mit Eis kühlen muss, wenn man vermeiden will, dass sich die Masse auch über 20° erwärmt. Dasselbe gilt von der nun folgenden Lösung des Kaliumtitanats in Salzsäure, welches überhaupt der schwierigste Punkt der ganzen Methode ist. Die Verfasser haben leider unterlassen genaue Angaben über die Concentration der von ihnen angewendeten Salzsäure zu machen, es gibt jedenfalls eine solche, bei welcher sich die Lösung glatt vollzieht. Mit Säuren verschiedener Concentration kann man jedoch ganz andere Resultate bekommen, so wurde bei dieser Gelegenheit die Bildung gallertartiger Titansäure entdeckt. Unter anderen Umständen erhielt ich eine Ausscheidung schöner feiner Nadeln, welche sich besonders zu bilden schienen, wenn nicht genug gekühlt wurde. Endlich ist auf eine Angabe Rose's und Rammelsberg's zu verweisen, nach welcher sich in der Kälte aus einer Lösung von saurem Kaliumtitanat Titansäure und ein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag abscheiden soll. Jedenfalls geht aus dem Gesagten hervor, dass eine klare Auflösung des Kaliumtitanats nur unter bestimmten Bedingungen stattfindet. Die von einem event. entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird nun zur Ueberführung des Eisenoxyd's, welches noch als Verunreinigung verhanden ist, in Oxydul mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und soll dann auf ca. 45° C. erwärmt werden. Um die Wiederoxydirung eines Theiles des durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff gebildeten Eisenoxyduls zu vermeiden, leitete ich während der folgenden Operationen einen langsamen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Das Erwärmen auf 45° C ist nicht nur vortheilhaft, sondern nöthig, um den bei dem Reductionsvorgang ausgeschiedenen Schwefel zusammen zu ballen und filtrirbar zu machen. Jedoch ist bei diesem Erwärmen zu beachten, dass unter Umständen beträchtliche Niederschläge ausfallen können, wahrscheinlich hängt dies auch hier von der Concentration der Flüssigkeit ab, über welche genaue Angaben fehlen. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure und Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Ich bemerke, dass sich nur, wenn man dies durch Einleiten von Dampf bewerkstelligt, die Titansäure fein vertheilt und pulverig absetzt, während man durch directes Erhitzen nicht zum Ziel kommt."

Versuchsreihe II.

0,16775 Zinnsäure und 0,13805 Titansäure wurden mit der sechsfachen Menge kohlensauren Kalis geschmolzen, die völlig erkaltete Schmelze unter Eiskühlung mit Wasser behandelt. Der hierbei bleibende Rückstand, welcher in diesem Falle nicht allein aus saurem Kaliumtitanat, sondern auch aus Zinnsäurehydrat besteht, wurde abfiltrirt und mit Eis gekühltem Wasser nachgewaschen. Bei dieser Gelegenheit muss erwähnt werden, dass die Filtration ohne Saugpumpe kaum zu bewerkstelligen ist, überdies geht die Flüssigkeit trübe durch das Filter und wird erst nach ungefähr $1^1/_2$ Tagen klar. Der dabei entstehende Bodensatz wurde abermals auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das saure Kaliumtitanat und Zinnsäurehydrat wurden noch feucht bei Eiskühlung mit ca. 20% Salzsäure, wie man solche in den Laboratorien als Reagens vorräthig hält, digerirt, filtrirt und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde zunächst mit kohlensaurem Natron neutralisirt, schwach mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es fiel ein Niederschlag von Schwefelzinn. Nun wurde auf ca. 45° C. erwärmt, wodurch sich das Schwefelzinn am Boden absetzte, mit Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt und mit schwach essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, welches man nicht mehr zu verdünnen brauchte, wurde mit $^1/_6$ Volumen Essigsäure (1,038 sp. G.) und $^1/_3$ Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) versetzt und nun unter gleichzeitigem Erwärmen Wasserdampf eingeleitet. Nach ca. $^1/_2$ Stunde fiel Titansäure. Diese Operation wurde ungefähr 4 Stunden lang im Gange erhalten, hierauf abfiltrirt und in das Filtrat von Neuem Wasserdampf eingeleitet, wobei nichts mehr fiel, auch durch Ammoniak keine Fällung mehr erhalten wurde. So practisch das Einleiten von Wasserdampf sein mag, so hat es doch eine unangenehme Seite. Es hängt sich nämlich ein Theil der gefällten Titansäure so fest an die Gefässwand, dass es unmöglich ist, dieselbe mit schwach saurem Wasser mittelst des Gummiglasstabes davon zu entfernen. Erst bei Anwendung von verdünnter Kalilauge nnd abermaligen Ansäuern konnte auch dieser Theil der Titansäure auf das Filter gebracht werden. Auf dem Filter wurde die ausgewaschene Titansäure zuerst mit Schwefelammonium übergossen, dann mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und geglüht. Das ausgefällte Schwefelzinn wurde getrocknet, in

einem Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade mehrmals eingedampft, schliesslich mit etwas Ammoniumcarbonat heftig geglüht und gewogen.

Gefunden wurde:

Titansäure: 0,0941
Zinnsäure: 0,08835.

Aus dem ersten Filtrat (Lösung der Schmelze) wurden durch gleiche Manipulation erhalten:

Titansäure: 0,0075
Zinnsäure: 0,0135.

Der Rückstand, welcher beim Behandeln des Kaliumtitanats und des Zinnsäurehydrats mit gekühlter Salzsäure blieb, wurde abermals mit 20% Salzsäure in der Wärme digerirt und wurde nach gleicher Behandlung wie oben gefunden:

Titansäure: —
Zinnsäure: 0,0035.

Der Rückstand, welcher auch hierbei durch Salzsäure ungelöst zurückblieb, betrug nach dem Trocknen, Glühen und Wägen 0,0858 und gab sowohl die Reaction der Titansäure als auch der Zinnsäure.

Resultate:

Angewendet:		Gefunden:	
Titansäure:	Zinnsäure:	Titansäure:	Zinnsäure:
0,13805	0,16775	im Rückstand: 0,0941	0,08835
		im Filtrat: 0,0075	0,0135
		im Ganzen: 0,1016	0,10535

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, erhielt man bei Berücksichtigung der Zahlen des Rückstandes der Schmelze blos 68,294% der angewendeten Titansäure und 52,667% der angewendeten Zinnsäure. Berücksichtigt man jedoch sämmtliche gefundene Zahlen, so erhält man 73,596% der angewendeten Titansäure und 62,801% der angewendeten Zinnsäure. Es ist also bei Cegenwart von Zinnsäure diese Methode der Titanbestimmung nicht zu verwerthen.

Versuchsreihe III.

Die Thatsache, dass Titansäure und Zinnsäure bei Gegenwart von fein vertheiltem Kohlenstoff im Chlorstrome bei Glühhitze die flüchtigen Chloride liefern, führte zu nachstehenden Versuchen.

Diese Versuche wurden so angestellt, dass zunächst eine Mischung von Titansäure, Zinnsäure und Kieselsäure ohne Kohlenzusatz in einem Porzellanschiffchen im Chlorstrom geglüht wurden.

Zum Glühen wurde ein kleiner Verbrennungsofen mit fünf Flammen benützt, in welchem eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingelegt wurde, welche an der vorderen Seite verengt und abwärts gebogen mit 2 Peligot'schen Röhren in Verbindung stand, welche ihrerseits mit möglichst wasserfreiem Alcohol zum Drittel gefüllt waren.

Die Mischung gab kein Destillat und es konnte in dem vorgelegten Alcohol weder Kieselsäure, noch Zinnsäure, noch Titansäure nachgewiesen werden.

In zweiter Linie wurde dieser Versuch so wiederholt, dass die Mischung ungefähr mit der Hälfte ihres Gewichtes mit ausgewaschenem und im Chlorstrom ausgeglühtem Kienruss gut gemengt und dann im Porzellanschiffchen im trockenen Chlorstrom geglüht wurde. Nun wurde ein Destillat erhalten, in welchem sich Zinnsäure und Titansäure mit Leichtigkeit, doch keine Kieselsäure nachweisen liess.

Es wurden hierauf mit Kieselsäure, Titansäure und Zinnsäure, jedes für sich in abgewogener Menge mit Russ gemischt, Versuche im Chlorstrom angestellt.

Leider führten diese Versuche nicht zu den gewünschten Resultaten, es wurde zwar ein Destillat der Chloride erhalten, doch konnte nie die ganze Masse quantitativ in Chloride umgewandelt werden. Ueberhaupt wurde bei diesen Versuchen die Bemerkung gemacht, dass die Reaction schon bei einer ganz gelinden Erhitzung beginnt, bis zu einer gewissen Grenze ruhig verläuft und dann plötzlich nachlässt. Weder längeres Erhitzen bei derselben Temperatur, noch gesteigerte Hitze vermögen dann die Reaction zu vollenden. Weiter zeigte sich hierbei eine sehr unangenehme Eigenschaft, speziell des Titanchlorids. Beim Zusammentreffen aber auch nur der geringsten Spur von Feuchtigkeit nämlich, zersetzt sich ein Theil desselben in Titansäure und Salzsäure.

Die abgeschiedene Titansäure setzt sich dann aber so fest an die Glasgefässe (hauptsächlich an die eingelegte Glasröhre), dass man nicht im Stande ist, sie daraus wieder zu entfernen, was bei quantitativen Bestimmungen leicht zu Verlusten führen kann. Wird in den Peligot'Röhren Wasser statt Alcohol vorgelegt, so verstopft sich nicht selten das vordere Ende der Glasröhre und kann dieser Umstand sogar die Chlorentwicklung in hohem Grade stören.

Auch mit dem Bewusstsein, dass durch diese Arbeit keine günstigen Resultate für die quantitative Bestimmung von Zinn- und Titan-Säure erhalten werden können, wurden die Rückstände der Destillationsarbeit, nachdem der beigemengte Russ durch Glühen in einem Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt war, gewogen und von dem Gesammtgewichte der geringe Aschengehalt des Russes abgezogen, um wenigstens annähernd ein Urtheil über den Werth dieser Arbeit abgeben zu können. Wie man aus den untenstehenden Zahlen ersehen kann, gestalten sich die Verhältnisse für das Zinn am günstigsten, weniger günstig für die Titansäure. Kieselsäure wird bei Rothglühhitze kaum angegriffen. Es genügt, wenn hier einige der günstigsten Resultate aufgeführt werden.

Substanz:	angewendet:	Rückstand:	In Chlorid umgewandelt:
Kieselsäure:	0,45105	0,44525	0,0058
Titansäure:	0,5765	0,525	0,524
Zinnsäure:	0,37885	0,00235	0,3765

Versuchsreihe IV.

Zinkoxyd fällt verschiedene Metalloxyde aus ihren Lösungen von welcher Thatsache ja die analytische Chemie längst Gebrauch gemacht hat.

Ebenso scheidet Zinkoxyd, wie zu diesem Zwecke angestellte Versuche zeigten, Titansäure, sowie Zinnsäure vollständig aus ihren Lösungen ab. Das Zinkoxyd wurde in der Siedehitze den Lösungen zugefügt und stets frisch gefälltes Hydroxyd angewendet.

Da es nun, wie oben bei Versuch II gezeigt wurde, nicht gelingt, sämmtliches saure Kaliumtitanat durch Salzsäure in Lösung

zu bringen, andererseits beim Auswaschen desselben leicht Verluste entstehen, so wurde die Fällbarkeit der Titansäure durch Zinkhydroxyd benützt, um die Titansäure in einer Portion wiegen zu können, und wurde dieser Versuch in folgender Weise ausgeführt:

0,0388 Titansäure wurden mit der sechsfachen Menge Kaliumcarbonats geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, ohne vorher zu filtriren zum Sieden erhitzt, dann so viel Zinkhydroxyd hinzugefügt, dass ein noch bequem auf das Filter gehender Niederschlag entsteht und nun 10 Minuten im Sieden erhalten. Halb erkaltet wurde filtrirt, mit warmem Wasser nachgewaschen und der Niederschlag getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde vom Filter möglichst abgelöst, in eine Platinschale gebracht, das Filter verbrannt, die Asche hinzugefügt, etwas Wasser hinzugegeben und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade eingedampft, einige Stunden bei 130° C getrocknet, dann nach schwachem Glühen mit stark verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Wasser verdünnt.

Die Titansäure wurde von den schwefelsauren Salzen durch Filtration getrennt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Beim Glühen des getrockneten Niederschlages zeigte sich, dass noch nicht alles Zink entfernt war, es wurde desshalb der geglühte Niederschlag nochmals mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Das Resultat ergab folgende Zahl:

angewendet: 0,0398 Titansäure
gefunden: 0,0377 „

Versuchsreihe V.

Das Verhalten der Zinnsäure, sowie der Titansäure gegen Kohle bei höheren Temperaturen wurde weiter in Erwägung gezogen, um eine quantitative Trennung der beiden Elemente zu erreichen. Zinnsäure wird durch Kohle bei höheren Temperaturen bekanntlich sehr leicht reducirt, Titanäure nicht. In wie weit diese Thatsachen verwerthbar sind, beweisen die folgenden Versuche.

Zunächst wurde eine kleine Menge Zinnsäure mit Russ innig gemischt, in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome $^1/_2$ Stunde lang geglüht, der Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten lassen und der Inhalt mit 20% Salzsäure in der Wärme digerirt. Die abfiltrirte Säure wurde mit Quecksilberchlorid versetzt, wobei ein grauer Niederschlag von Quecksilber entstand. Nachdem also die Reduction der Zinnsäure erwiesen war, wurde der Versuch mit einer Mischung von Titansäure, Zinnsäure und Russ wiederholt und in die abfiltrirte Säure metallisches Zink gebracht. Es trat absolut keine Farbenerscheinung auf, auch nicht der geringste Stich ins Violette konnte bemerkt werden, die Titansäure bleibt also in diesem Falle unverändert zurück. Die quantitativen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

0,0613 Zinnsäure und 0,0367 Titansäure wurden ungefähr mit der Hälfte ihres Gewichtes Russ gut gemischt im Rose'schen Tiegel mit gewöhnlicher Bunsen'scher Flamme im Wasserstoffstrom $^1/_2$ Stunde geglüht. Man liess im Wasserstoffstrom erkalten und brachte dann den Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas, in welches hierauf soviel 20% Salzsäure gegeben wurde, dass der Tiegel gut damit bedeckt war. Nun wurde ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt, der Tiegel herausgenommen und gut abgespült, dann wurde filtrirt, mit warmen Wasser gewaschen, das Filtrat nach dem Neutralisiren schwach sauer gemacht und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das gefällte Schwefelzinn wurde abfiltrirt, getrocknet und nach dem Umwandeln in Zinnoxyd geglüht und gewogen. Es wurden 0,0243 Zinnsäure erhalten.

Der getrocknete Filterrückstand wurde in einen Platintiegel gebracht, der Russ durch Glühen im schief gelegten Tiegel verbrannt und der erkaltete Inhalt nach gutem Mischen mit der sechsfachen Menge Kaliumcarbonats 20 Minuten lang geschmolzen. Die erkaltete Schwelze wurde, wie im früheren Versuche geschildert, nach dem Neutralisiren mit Zinkhydroxyd und verd. Schwefelsäure behandelt.

Die geglühte Titansäure betrug 0,0648 gr. Beim Prüfen derselben zeigte sich, dass sie noch Zinnsäure enthielt, wie ja auch schon nach der erhaltenen Menge vermuthet werden musste.

angewendet: 0,0613 $Sn O_2$ u. 0,0367 $Ti O_2$
gefunden: 0,243 $Sn O_2$ u. 0,0648 $Ti O_2$.

Ein zweiter Versuch wurde dahin modificirt, dass statt mit Bunsen'scher Flamme $^1/_2$ Stunde über dem Gebläse geglüht wurde, dass ferner die reducirte Masse statt auf dem Wasserbade auf directem Feuer längere Zeit (ca $^1/_2$ Stunde) in ruhigem Kochen erhalten wurde und endlich die Titansäure vor dem Trocknen und Glühen mit Schwefelammonium digerirt und abermals filtrirt und ausgewaschen wurde.

Da nun auch hierbei noch zu wenig Zinn gefunden worden war, wurde bei den weiteren Versuchen 1 Stunde lang über dem Gebläse geglüht und in diesen Fällen auch bessere Resultate erzielt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Dauer der Glühzeit	angewendet:		gefunden:	
	Titansäure	Zinnsäure	Titansäure	Zinnsäure
$^1/_2$ Stunde über der Bunsenflamme	0,0701	0,2121	0,0759	0,1724
$^1/_2$ Stunde über dem Gebläse	0,0714	0,1757	0,0708	0,13075
1 Stunde über dem Gebläse	0,0485	0,213	0,0455	0,1886
1 Stunde über dem Gebläse	0,06315	0,15755	0,06175	0,1570

Die letzten Resultate zeigen, dass nach dieser Methode ein befriedigendes Resultat erhalten wird, wenn man genügend hohe Temperatur gibt und dieselbe nicht unter einer Stunde einwirken lässt. Jedoch hat diese Methode noch ihre Unbequemlichkeiten und dürfte bei Silicatgesteinsanalysen nicht direct Anwendung finden. Es wurden desshalb noch weitere Versuche angestellt.

Versuchsreihe VI.

Dass Zinnoxyd durch Glühen im Wasserstoffstrom zu met. Zinn reducirt wird, ist längst bekannt und hat auch A. E. Arnold[1]) eine Methode der Zinnbestimmung in Zinnerzen darauf gegründet.

[1]) Journal für Chem. Phys. 1877, 1070 (Chem. News. 36, 238.)

Allein im Rose'schen Tiegel sowie im Porzellanschiffchen findet die Reduction, wie hiezu angestellte Versuche zeigten, nicht vollständig statt, wahrscheinlich, weil in diesen Apparaten das Wasserstoffgas nicht allseitig genug mit der Substanz in Berührung kommen kann. Es wurde daher versucht, direct in einer Glasröhre zu arbeiten und die Versuche folgendermassen ausgeführt:

In einem vorher im Wasserstoffstrom ausgeglühten und geglühten und gewogenen Reductionsröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas, wie man solche zu Zuckerbestimmungen verwendet, wurden 0,1204 gr. Zinnsäure im Wasserstoffstrom mit gewöhnlicher Bunsen'scher Flamme geglüht, nach ca. $^1/_4$ Stunde die Flamme entfernt und das Röhrchen im Wasserstoffstrom vollständig erkalten lassen. Nach dem Erkalten wurde das Röhrchen in einen Exsiccator gebracht, nach $^1/_2$ Stunde gewogen und von dem Gesammtgewicht das Gewicht des Röhrchens abgezogen. Es wurden auf diese Weise 0,09455 gr. met. Zinn erhalten, welches auf Oxyd berechnet = 0,1202 gr. Zinnoxyd ergibt.

Angewendet:			0,1204 Sn O_2
Gefunden:	0,09455 Sn	=	0,1202 Sn O_2

Das reducirte Zinn, welches in Form von kleinen Metallkügelchen im Röhrchen war, wurde in verdünnte Salzsäure gebracht und löste sich beim Kochen in letzterer vollständig auf, wodurch bewiesen war, dass sämmtliches Zinnoxyd zu met. Zinn reducirt worden war.

Es wurde nun eine kleine Quantität Zinnoxyd reducirt und mit diesem reinen met. Zinn weiter folgende Versuche ausgeführt.

0,0578 gr dieses reinen Zinn's wurden in 20% Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Neutralisiren schwach angesäuert und Schwefelwasserstoffgas eingeleitst. Das ausgefällte, abfiltrirte und getrocknete Schwefelzinn wurde möglichst gut vom Filter abgemacht, das Filter verascht und Schwefelzinn nebst Filterasche in ein Reductionsröhrchen gegeben. Nun wurde wie bei obigem Versuch im Wasserstoffstrom geglüht und nach dem vollständigen Erkalten im Wasserstoffstrom und halbstündigem Stehen im Exsiccator gewogen. Die Wägung ergab 0,0572 gr met. Zinn, welches ebenfalls wieder vollständig in 20% Salzsäure löslich war.

Angewendet:	0,0578 Sn.
Gefunden:	0,0572 Sn.

Der Versuch wurde wiederholt und ergab ein gleich günstiges Resultat.

Angewendet: 0,09275 Sn.
Gefunden: 0,09220 Sn.

Nun wurde ein dritter Versuch in der Weise modificirt, dass man das gefällte Schwefelzinn nicht auf einem Filter sammelte, sondern direct in ein Reductionsröhrchen filtrirte, das zu diesem Zweck unten (ungefähr zu $^1/_8$ seines Inhaltes) mit Asbest gestopft und selbstverständlich vor der Filtration im Wasserstoffstrom ausgeglüht und gewogen war.

Diese Modification empfiehlt sich jedoch nicht, höchstens nur bei ganz geringen Mengen, da die Filtration ungeheuer langsam von Statten geht, jedoch war das Resultat ein ebenfalls günstiges.

Angewendet: 0,0160 Sn
Gefunden: 0,01555 Sn

Es schien nun nicht uninteressant zu sein, noch einige vergleichende Versuche anzureihen, um eine entscheidende Wahl für die geeignetste Methode treffen zu können.

Zu diesem Zwecke wurden 1,17375 met. Zinn in 20% Salzsäure gelöst, nach dem Verdünnen, Neutralisiren und schwachen Ansäuern durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und das gefällte und abfiltrirte Schwefelzinn mit rauchender Salpetersäure behandelt und als Oxyd zur Wägung gebracht, welches letztere auf met. Zinn berechnet wurde. Gefunden wurde 1,4935 Zinnoxyd, welches 1,1750 met. Zinn entspricht.

Angewendet: 1,17375 Sn.
Gefunden: 1,17500 Sn.

In zweiter Linie wurde dieser Versuch wiederholt, nur mit der Aenderung, dass das ausgefällte und getrocknete Schwefelzinn im Wasserstoffstrom zu met. Zinn reducirt und das reducirte Zinn durch Behandeln mit verd. Salpetersäure in Oxyd umgewandelt wurde und nach dem Filtriren und Auswaschen als Oxyd gewogen und dieses auf met. Zinn berechnet wurde.

Angewendet: 0,64445 Sn.
Gefunden: 0,81845 Sn O_2 = 0,64358 Sn.

Um nun die Versuchsreihe vollständig zu machen wurde noch met. Sn direct mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, nach dem

Filtriren, Auswaschen und Glühen als Oxyd zur Wägung gebracht und auf met. Sn berechnet. Es ergab sich folgendes Resultat:

I. Angewendet: 0,9432 Sn.
Gefunden: 1,1964 SnO_2 = 0,9411 Sn.

II. Angewendet: 0,7803 Sn.
Gefunden: 0,9917 SnO_2 = 0,7802 Sn.

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Verfahren:	Angewendet:		Gefunden:	
	SnO_2	Sn	SnO_2	Sn
SnO_2 im Hstrom zu met. Sn reducirt als Sn gewogen und auf Oxyd berechnet.	0,1204	—	0,1202	0,09455
Sn aus salzsaurer Lösung als Schwefelzinn gefällt, zu met. Sn reducirt und als solches gewogen.	—	0,0578	—	0,0572
	—	0,09275	—	0,09220
	—	0,0160	—	0,01555
Sn aus salzsaurer Lösung als Schwefelzinn gefällt, durch rauchende HNO_3 oxydirt, als Oxyd gewogen und auf met. Sn berechnet.	—	1,17375	1,4935	1,17500
Sn aus salzsaurer Lösung als Schwefelzinn gefällt, zu met. Sn reducirt, mit verd. HNO_3 oxydirt, als Oxyd nach dem Auswaschen gewogen und auf met. Sn berechnet.	—	0,64445	0,81845	0,64358
Sn direct durch HNO_3 oxydirt, als Oxyd gewogen und auf met. Sn berechnet.	—	0,9432	1,1964	0,9411
	—	0,7803	0,9917	0,7802

Handelt es sich nun um eine Trennung des Zinn's von anderen Metallen, so wird man wohl am besten so vorgehen, dass man die Metalle aus der schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällt, die Schwefelmetalle im Wasserstoffstrom reducirt, die reducirten Metalle mit verdünnter Salpetersäure eindampft und die zurückbleibende Metazinnsäure nach dem Auswaschen und Glühen als Oxyd zur Wägung bringt.

Während noch an diesen Versuchen gearbeitet wurde, erschien die Levy'sche[1]) Titanbestimmungsmethode und wurde sogleich einer näheren Prüfung unterzogen.

---

[1]) Archiv der Pharm 1887, 836 (Journ. de Pharm. et de Chemie 1887 T. XVI. pag. 56).

Die Methode ist kurz die Folgende:

Die betreffende Substanz, welche ein Alkali oder die Oxyde des Magnesium, Zink, Aluminium oder Kupfer enthalten kann, wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze, nöthigenfalls unter Ansäuern der Flüssigkeit, mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Kali oder Ammoniak neutralisirt, 0,5% des Volumens conc. Schwefelsäure zugesetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers sechs Stunden lang gekocht. Bei Gegenwart von Ferrisalzen ist übrigens diese Methode nicht anwendbar.

Versuchsreihe VII.

0,0544 gr Ti O_2 wurden mit 1,0 gr Kaliumbisulfat gut gemischt und in einem Platintiegel vorsichtig längere Zeit geschmolzen, die Schmelze wurde mit ungefähr 100 cc. Wasser aufgenommen und allmählig ungefähr 25—30 cc. verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zugegeben. Unter öfterem Umrühren fand nach ungefähr 6 Stunden eine vollständige Lösung der Schmelze statt. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron solange versetzt, bis ein entstehender Niederschlag sich eben noch auflöste, dann die Lösung auf 400 cc. gebracht und mit 2,0 gr. conc. Schwefelsäure versetzt. Nach sechsstündigem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers wurde filtrirt, das Filtrat gemessen, wieder durch Zugaben von der nöthigen Menge Schwefelsäure auf den Gehalt von $^1/_2$ % conc. Schwefelsäure gebracht und dann abermals gekocht, wobei jedoch nichts mehr fiel.

Der Filterrückstand wurde getrocknet und geglüht, wobei 0,05035 gr. Ti O_2 erhalten.

Ein zweiter mit 0,0489 gr. wie oben ausgeführter Versuch ergab 0,0454 gr. Ti O_2.

I. Angewendet: 0,0544 gr. Ti O_2.
Gefunden: 0,05035 „ „

II. Angewendet: 0,0489 gr. Ti O_2
Gefunden: 0,0454 „ „

Da das Lösen der Schmelze bei dieser Methode so lange Zeit in Anspruch nimmt, wurde versucht mit Kaliumcarbonat zu arbeiten und qualitative Vorversuche ergaben, dass es ganz gut gelingt, eine vollständige und klare Lösung der Schmelze herbeizuführen, wenn

man statt verdünnter Schwefelsäure, vorsichtig und allmählig conc. Schwefelsäure zusetzt. Auf diese Weise gelingt es, binnen einer halben Stunde eine vollständige Lösung der Schmelze zu erreichen.

Der quantitative Versuch wurde so ausgeführt, dass 0,06885 gr. TiO_2 mit 1,0 gr. Kaliumcarbonat im Hempel'schen Ofen geschmolzen, die Schmelze mit 200 cc Wasser aufgenommen und nun allmählig tropfenweise conc. Schwefelsäure zugefügt wurde, bis eine klare Lösung eintrat. Es waren hierzu ungefähr 9,0 gr. conc. H_2SO_4 nöthig. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron solange versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben noch löste, dann auf 400 cc. aufgefüllt, 2,0 gr. conc. Schwefelsäure zugegeben und nun unter Ersatz des verdampfenden Wassers 6 Stunden lang gekocht. Der abfiltrirte und mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag ergab nach dem Glühen 0,0661 gr. TiO_2.

Angewendet: 0,06885 gr. TiO_2
Gefunden: 0,06610 „ „

	Angewendet TiO_2:	Gefunden TiO_2.
Mit Kaliumbisulfat geschmolzen . . .	0,0544	0,05035
Mit Kaliumbisulfat geschmolzen . . .	0,0489	0,0454
Mit Kaliumcarbonat geschmolzen . . .	0,06885	0,0661

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass es gleichgültig ist, ob man mit Kaliumbisulfat eder mit Kaliumcarbonat schmilzt, nur bietet das Schmelzen mit Kaliumcarbonat den Vortheil, dass bei der Lösung der Schmelze viel Zeit gespart wird. Anderntheils sind die Resultate in Anbetracht der geringen Mengen, mit denen gearbeitet wurde immer noch befriedigende zu nennen. Jedenfalls liefert die Levy'sche Methode bessere Resultate, als alle bisher bekannten Titan-Bestimmungs-Methoden.

Versuchsreihe VIII.

Die weiteren Versuche gingen nun darauf hinaus, eine Trennung der Zinnsäure von der Titansäure mittelst der Reduction der ersteren im Wasserstoffstrom zu erreichen.

Dass die Zinnsäure durch Glühen im Wasserstoffstrom vollständig zu met. Zinn reducirt wird, ersieht man aus der VI. Versuchsreihe, aber auch die Titansäure bleibt nicht ganz intact, sondern wird wahrscheinlich ganz oder theilweise in eine niedere Oxydationsstufe übergeführt, denn die weisse resp. beim Glühen gelbe Farbe derselben geht in grau bis violett über. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird jedoch diese niedere Oxydationsstufe wieder in Oxyd übergeführt.

Dies beweist folgender Versuch. 0,0496 gr. Ti O_2 wurden in einem Glasröhrchen aus schwerschmelzbarem Glas im Wasserstoffstrom geglüht, wobei die Substanz allmählig grauviolett wurde. Nach dem vollständigen Erkalten im Wasserstoffstrom wurde die Substanz aus dem Glasröhrchen mit Wasser in ein kleines Becherglas gespült, dann mit dem gleichen Volumen 40% Salzsäure versetzt und gekocht, wobei die Substanz nach und nach wieder weiss wurde. Nach halbstündigem Kochen wurde filtrirt und mit heissem Wasser tüchtig nachgewaschen. Die getrocknete und geglühte Titansäure war vollständig weiss und ergab ein

Gewicht von 0,04825 gr. Ti O_2
Angewendet: 0,0496 „ „
Gefunden: 0,04825 „ „

Die Trennungsversuche der Zinnsäure von der Titansäure wurden nun in folgender Weise ausgeführt:

Eine Mischung von Zinnoxyd und Titanoxyd wurde in einer trockenen Glasröhre aus schwerschmelzbarem Glas von ungefähr 15—20 cm. Länge im Wasserstoffstrom mit gewöhnlicher Bunsen'scher Flamme $^1/_4$ Stunde lang geglüht und dann im Wasserstoffstrom vollständig erkalten lassen. Hierauf wurde die grau aussehende Masse mit etwas Wasser in ein Bechergläschen gespült. Es blieb hierbei ein kleiner Theil an der Röhrenwand hängen, welcher aber durch Betupfen mit verdünnter Salzsäure und Nachspülen mit Wasser leicht abzulösen war. Nun wurden ungefähr 30 cc. 20% Salzsäure zugegeben, und in dem bedeckten Bechergläschen die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Kochen erhalten. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wurde neutralisirt, schwach angesäuert, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, nach einigem Stehen an einem warmen Ort das Schwefelzinn auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, dem etwas

essigsaures Ammon zugesetzt war, ausgewaschen, getrocknet und nach schwachem Glühen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom abermals reducirt.

Das reducirte Zinn wurde mit Wasser und in diesem Falle mit Hülfe von etwas verdünnter Salpetersäure in einem geräumigen Porzellantiegel gespült, mit ca. 10 cc. verdünnter Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde nun mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure und heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, getrocknet, geglüht und als Zinnoxyd gewogen.

Der bei der Behandlung mit Zinnoxyd bleibende Rückstand, welcher aus Titansäure besteht, wurde mit dem Filter verbrannt und in einem Platintiegel mit der ungefähr 10-fachen Menge Kaliumcarbonat geschmolzen.

Die Schmelze wurde mit ca. 200 cc. Wasser aufgeweicht, allmählig tropfenweise bis zur Lösung des sauren Kaliumtitanats mit conc. Schwefelsäure versetzt, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, 2 gr. conc. Schwefelsäure zugegeben, das Volumen durch Verdünnen mit Wasser auf 400 cc. gebracht und 6 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. (Das Kochen geschah in einer geräumigen gut glasirten Porzellankasserole, da in Bechergläsern gewöhnlich nach 1—2 stündigem Kochen ein starkes Stossen der Flüssigkeit, welches leicht zu Verlusten führen kann, nicht zu vermeiden ist.)

Nach 6 Stunden wurde vom Feuer genommen, filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat gewaschen, soviel conc. Schwefelsäure zugefügt, dass die Flüssigkeit wieder $^1/_2$ % conc. Schwefelsäure enthielt und abermals gekocht, wobei jedoch gewöhnlich nichts mehr fiel. Die auf dem Filter zurückgebliebene Titansäure wurde getrocknet und nach dem Glühen als $Ti\,O_2$ zur Wägung gebracht.

Angewendet:		Gefunden:	
$Sn\,O_2$	$Ti\,O_2$	$Sn\,O_2$	$Ti\,O_2$
0,0665	0,0327	0,0650	0,0322
0,0921	0,0425	0,0912	0,0393
0,0585	0,0411	0,0584	0,0400
0,0673	0,0601	0,06725	0,0592
0,0723	0,0502	0,0721	0,0470
0,0704	0,0482	0,0703	0,0455

Diese Resultate beweisen, dass eine Trennung des Zinns vom Titan auf diese Weise vollständig gelingt, um jedoch diese Methode auf Silicatgesteine anwendbar zu machen, mussten noch einige Punkte näher in Betracht gezogen werden.

In erster Linie handelte es sich um die Entfernung der Kieselsäure, da dieselbe bei der Reduction nicht anwesend sein darf. Dieser Punkt machte jedoch keine grossen Schwierigkeiten, da die Kieselsäure durch wiederholtes Abrauchen mit Flusssäure zu verflüchtigen ist, während Zinn und Titan bei dieser Behandlung im Rückstande verbleiben.

Viel weniger leicht jedoch gelingt die Trennung des Eisens von der Titansäure. Wie schon oben erwähnt, dürfen bei Anwendung der Levy'schen Titanbestimmungsmethode Eisenoxydsalze nicht zugegen sein und wurde auch schon bei früheren Methoden darauf Rücksicht genommen, Eisenoxydsalze durch unterschwefligsaures Natron, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc. zu Oxydulsalzen zu reducieren. v. d. Pfordten schlägt vor, einen Kohlensäurestrom durch die reducirten Flüssigkeiten zu leiten, um eine Wiederoxydation derselben zu vermeiden.

Doch alle diese Wege haben bei ihrer Anwendung ihre Unannehmlichkeiten und führen nicht immer zum Ziel.

Es wurde daher noch folgender Versuch verfügt:

0,0580 TiO_2 wurden mit 1,0 gr. Kaliumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in oben angegebener Weise mit Wasser und conc. Schwefelsäure gelöst, einige cc. verdünnter Eisenchloridlösung zugegeben, neutralisirt, das Volumen der Flüssigkeit auf 400 cc gebracht, 2 gr. conc. Schwefelsäure zugefügt und nun 6 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die ausgefällte und abfiltrirte eisenhaltige Titansäure, welche nach dem Glühen vollständig braun war, wurde in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Nach dem Erkalten wurde die reducirte graue Masse in ein Bechergläschen gespült und mit 20% Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, hierauf der dabei bleibende weisse Rückstand auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser nachgewaschen.

Nach dem Trocknen und Glühen wurden 0,0565 gr vollständig weisser Titansäure erhalten, welche bei weiterer Untersuchung keine Eisenreaction mehr zeigte.

Angewendet: 0,0580 gr TiO_2.
Gefunden: 0,0565 „ „

Es gelingt also bei kleinen Mengen vollständig durch Reduction im Wasserstoffstrom und nachherige Behandlung mit Salzsäure das Eisen von der Titansäure zu trennen.

Gestützt auf vorhergehende Resultate versuchte ich nun die oben beschriebene Trennungsmethode auch auf Silicate anzuwenden und wählte zu diesem Versuche einen Glimmer, der von A. Böttiger schon analysirt war. Böttiger fand:

0,248 % $Sn O_2$ und 1,665 % $Ti O_2$.

Nach meiner Methode wurden im Mittel erhalten:

0,538 % $Sn O_2$ und 1,625 % $Ti O_2$.

Böttiger bestimmte die Titansäure durch Schmelzen des Minerals mit der 6fachen Menge Kaliumbisulfats, Auflösen der Schmelze in Wasser, Kochen der Lösung mit Zusatz von etwas unterschwefligsaurem Natron und Behandeln der gefällten Titansäure mit Schwefelammonium. Die auf einem Filter gesammelte, getrocknete Titansäure wurde mit Flusssäure abgeraucht, geglüht und gewogen.

Die Zinnsäure bestimmte Böttiger in einer gesonderten Portion aus dem Flusssäureaufschluss durch Fällen mit Schwefelwasserstoffgas. Bei der Lösung des aufgeschlossenen Minerals in Wasser erhielt Böttiger einen in Säuren unlöslichen Rückstand, den er zunächst für Titansäure hielt, der jedoch bei späterer Untersuchung auch die Reactionen der Zinnsäure gab. Dieser Rückstand ist in der von Böttiger angegebenen Zahl für Zinnsäure nicht inbegriffen, desshalb ist auch das von Böttiger angegebene Resultat für Zinnsäure zu niedrig, wie sich nach Vergleichung der nach meiner Methode erhaltenen Prozentzahl ergibt.

Die Methode, welche ich zur Bestimmung des Zinns und Titans aufstellte, welche auch zur Analyse des erwähnten Glimmers angewendet wurde und die überdies gestattet, beide Elemente in einer einzigen Portion zu bestimmen, ist folgende:

5 bis 10 gr des fein gebeutelten Minerals werden in einem geräumigen Platintiegel, besser noch in einer Platinschale mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dann soviel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) hinzugefügt, dass der Brei ganz dünnflüssig wird und dann unter zeitweiligem Zusatz von Flusssäure und etwas

verd. Schwefelsäure solange auf dem Wasserbade abgeraucht, bis einestheils die Kieselsäure vollständig verflüchtigt ist, anderntheils die zurückbleibenden Verbindungen in schwefelsaure Salze umgewandelt sind. Dann gibt man noch 10—20 cc. verd. Schwefelsäure zu, dampft auf dem Wasserbade vollständig ab, nimmt die Schale vom Wasserbade hinweg und überzeugt sich dann durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Flamme, ob auf einem aufgelegtem Uhrglase noch eine Aetzung zu bemerken ist. Erhält man keine Aetzung auf dem Glas, so dass man sicher ist, alle Flusssäure (1) verjagt zu haben, so gibt man wieder etwas Wasser zu, digerirt noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade und spült dann den Inhalt der Schale, ohne einen allenfalls nicht in Lösung gehenden Rückstand abzufiltriren, in eine geräumige Porzellankasserole. Man neutralisirt nun (2) mit Kali- oder Natronlauge, gibt 2 gr. conc. Schwefelsäure hinzu und kocht, nachdem man das Volumen der Flüssigkeit auf 400 cc. gebracht hat, 6 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers (3). Hierauf lässt man etwas abkühlen, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser nach, bringt das Filtrat durch entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure wieder auf den Gehalt von $^1/_2$% conc. Schwefelsäure und überzeugt sich durch abermaliges Kochen, ob noch etwas fällt. Entsteht hierbei noch ein Niederschlag, so wird derselbe auf einem 2. Filter gesammelt und ebenfalls mit heissem Wasser nachgewaschen. Beide Filterrückstände, welche alles Zinn und Titan enthalten, gibt man in einen Porzellantiegel, verbrennt die Filter durch vorsichtiges Glühen, glüht dann noch eine Zeit lang schwach bei Luftzutritt im schräg gelegten Tiegel, spült den Tiegelinhalt auf ein Filter und wäscht noch etwas mit heissem Wasser nach.

Man erhält auf diese Weise einen der Menge der angewandten Substanz entsprechenden grösseren oder kleineren Filterrückstand, der aber immer noch so gering ist, dass man ihn bequem zur Reduction benützen kann.

Dieser Rückstand wird getrocknet, in einem Porzellantiegel nochmals gelinde geglüht, dann in ein getrocknetes schwer schmelzbares Glasrohr (4.) gebracht und hierauf im Wasserstoffstrom $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde geglüht. (5).

Nach dem vollständigen Erkalten im Wasserstoffstrom spült man die reducirte Masse mittelst Wasser und mit Hülfe von etwas verdünnter Salzsäure (6.) in einer Bechergläschen, fügt 20—30 cc. 20% Salzsäure hinzu und kocht bei bedecktem Bechergläschen

ca. $^1/_2$ Stunde lang gelinde. Nach dem Abkühlen filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser nach, unterwirft den Filterrückstand der Vorsicht halber einer nochmaligen Reduction (7.) und behandelt ihn wie oben.

Beide Filtrate vereinigt man, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron und leitet nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas ein. Nach ungefähr einer Stunde hört man mit dem Einleiten auf, bringt das Gefäss an einen warmen Ort und lässt den ausgefällten Niederschlag ruhig absitzen. Dann filtrirt man, wäscht mit Wasser, dem etwas essigsaures Ammon zugesetzt ist, nach und leitet in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoffgas ein, um sich von der vollständigen Fällung zu überzeugen. Fällt nochmals etwas nieder, so sammelt man dies nach der Behandlung wie oben auf einem zweiten Filter.

Beide Filter verbrennt man nach dem Trocknen vorsichtig in einem Porzellantiegel, gibt sie in eine trockene Glasröhre und reducirt sie durch Glühen im Wasserstoffstrom nach bekannter Weise.

Die reducirte im Wasserstoffstrom vollständig erkaltete Masse spült man mit Hülfe von Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure in einen geräumigen Porzellantiegel, gibt einige cc. verdünnte Salpetersäure hinzu und verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockene. Man nimmt dann unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure mit heissem Wasser auf, und wäscht die auf einem Filter gesammelte Metazinnsäure mit heissem Wasser aus.

Durch Glühen in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtsconstanz verwandelt man die Metazinnsäure in Zinnoxyd und bringt dieses nach der Wägung in Anrechnung.

Den nach der 2ten Behandlung mit Salzsäure verbleibenden Filterrückstand, welcher die Titansäure enthält bringt man mitsammt dem Filter in einen Platintiegel, verbrennt das Filter durch Glühen, fügt die 6—10fache Menge Kaliumcarbonat hinzu und schmilzt dann vorsichtig im Hempel'schen Ofen, bis sich alles gelöst hat.

Dann lässt man den Tiegel rasch erkalten, bringt die Schmelze aus dem Tiegel mit Hülfe von Wasser in ein Becherglas und gibt dann noch so viel Wasser hinzu, dass das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 200 cc beträgt.

Nun fügt man vorsichtig tropfenweise conc. Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und dann ebenfalls tropfenweise noch so viel conc. Schwefelsäure, bis eine klare oder

doch höchstens nur ganz schwach opalisirende Lösung entstanden ist. (8.)

Man versetzt dann die Lösung mit soviel Natriumcarbonatlösung bis der entstehende Niederschlag eben anfängt unlöslich zu werden, (9) fügt 2,0 gr conc. Schwefelsäure hinzu und spült die Flüssigkeit aus dem Becherglase in eine geräumige Porzellankasserole. Hierauf verdünnt man noch so weit mit Wasser, dass das Gesammtvolumen der Flüssigkeit 400 cc beträgt, so dass die Flüssigkeit $^1/_2$ % conc. Schwefelsäure enthält und kocht dieselbe 6 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nachdem der ausgefällte Niederschlag etwas abgesessen hat, filtrirt man und wäscht mit heissem Wasser nach. Das Filtrat, welches man wieder auf den Gehalt von $^1/_2$ % conc. Schwefelsäure bringt, prüft man durch abermaliges Kochen auf vollständige Fällung.

Die ausgefällte Titansäure, welche nun vielleicht noch eine Spur Eisen enthält, wird mitsammt dem Filter in einem Porzellantiegel bei Luftzutritt geglüht, dann in eine trockene Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht und, wie oben bei der Behandlung der Zinnsäure angegeben, $^1/_4$ Stunde lang im Wasserstoffstrome geglüht.

Nach dem vollständigen Erkalten im Wasserstoffstrom spült man die Masse in ein Bechergläschen, fügt 20—30 cc 20% Salzsäure hinzu und kocht gelinde bei bedecktem Becherglas $^1/_2$ Stunde lang.

Nach dem Abkühlen sammelt man die unlöslich gebliebene eisenfreie Titansäure auf einem Filter, wäscht mit heissem Wasser nach, trocknet und glüht dieselbe in einem Platintiegel bis Gewichtsconstanz eingetreten ist und bringt dieselbe als TiO_2 in Anrechnung.

Bemerkungen zur Ausführung der Methode.

1) Kieselsäure und Flusssäure müssen vollständig verjagt sein, wenn man nicht eine mühevolle Arbeit umsonst gemacht haben will, da bei Anwesenheit derselben bei der Reduction die Masse theilweise in die Glasröhre einschmilzt und nicht wieder daraus zu entfernen ist.

2) Beim Neutralisiren entsteht ein dicker Eisenniederschlag, welcher sich aber bei dem nachherigen Zusatz von Schwefelsäure grösstentheils wieder löst.

3) Während des Kochens kann man die Kasserole mit einem grossen Uhrglas oder in Ermangelung dessen mit einem bequem in den oberen Rand der Kasserole gestanden umgestürzten Glastrichter bedecken, es wird dadurch ein Verlust durch allenfallsiges Spritzen vermieden und lässt sich auch das zu ersetzende Wasser gut in die Kasserole bringen, indem man es an der inneren Seite des Trichters einfliessen lässt. Das Gleiche gilt späterhin bei dem Ausfällen der Titansäure.

4) Man kann auch das getrocknete Filter mit Rückstand direct in der Glasröhre in einem Luft- oder Sauerstoffstrom verbrennen, jedoch wurde gefunden, dass es immer bequemer ist, das Verbrennen des Filters in einem Porzellantiegel vorzunehmen. Filter und Substanz bleiben beim Verbrennen meist so schön beisammen, dass man sie ohne Verlust in die Glasröhre bringen kann.

Als Reduktionsröhre verwendet man eine beiderseits offene schwerschmelzbare Glasröhre von 15—20 cm Länge, der man zweckmässig im 2ten Drittel eine ganz schwache Biegung nach oben gibt. Die Biegung darf jedoch keine Falten haben, in die sich allenfalls Substanz hineinsetzen könnte. Die Röhre wir dann beiderseits durch Korkstopfen geschlossen in deren Bohrung man engere Glasröhren steckt

5) Das Glühen geschieht mit einem Bunsen'schen Brenner und zwar am besten so, dass man die eingeklemmte Röhre erst gleichmässig überall vorwärmt, dann von hinten anfangend auf die Substanz zu glüht, hierauf die Flamme unter die Substanz, die meistentheils schön zusammengeblieben ist, stellt, bis dieselbe vollständig eine graue Farbe angenommen hat, und zuletzt durch vorsichtiges Erhitzen nach vorne zu das gebildete Wasser aus der Röhre treibt. Es ist zweckmässig den Wasserstoff aus reinen Materialien zu entwickeln. Dass man nicht eher zu glühen anfängt, als bis man sicher ist, die Luft aus Apparat und Röhre vollständig durch Wasserstoff verdrängt zu haben, wird kaum der Erwähnung bedürfen.

6) Es bleibt leicht ein kleiner Theil reducirter Substanz in der Röhre hängen. Dieser lässt sich durch einen Glasstab, an dessen einem Ende ein Gummihütchen

aufgesetzt ist, entfernen, wenn man denselben in verdünnte Salzsäure taucht und dann die Röhre damit ausreibt.

7) Ganz kleine Mengen bedürfen keiner zweimaligen Reduction, jedoch ist es sicherer und wird auch zugleich der grösste Theil des noch vorhandenen Eisens entfernt.

8) Lässt man die opalisirende Lösung längere Zeit z. B. über Nacht stehen, so wird sie ohne abzusetzen vollständig klar. Ein Ausscheiden der Titansäure ist nur dann zu befürchten, wenn sich die Flüssigkeit durch zu rasche und zu grosse Zusätze von conc. Schwefelsäure stark erhitzt hat.

9) Neutralisirt man zu weit, d. h. macht man alkalisch, so bekommt man den entstandenen Niederschlag nicht so leicht wieder in Lösung.

J. P. Himmer'sche Buchdruckerei, Augsburg.

J. P. Himmer'sche Buchdruckerei in Augsburg.